

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-69659

⑤ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑭公告 平成4年(1992)11月6日
C 08 L 23/26	LDA	7107-4J	
C 08 K 5/54	KFP	7167-4J	
C 08 L 83/10	LR R	8319-4J	
// C 08 F 8/42	MHU	8016-4J	
C 08 G 77/442	NUM	8319-4J	
81/00	NUU	7142-4J	
C 09 D 123/26	PFA	7107-4J	
183/10	PMV	6939-4J	
C 09 J 123/26	JCL	7107-4J	
183/10	JGF	6939-4J	
C 09 K 3/10		9159-4H	
3/18	1 0 1	8318-4H	

発明の数 1 (全1頁)

⑭発明の名称 硬化性組成物

⑯特 願 昭61-148895

⑰公 開 昭63-6041

⑱出 願 昭61(1986)6月25日

⑲昭63(1988)1月12日

⑳発 明 者 岩 原 孝 尚 兵庫県神戸市垂水区東垂水町字流田712-1 市営東垂水住宅5-304号

㉑発 明 者 野 田 浩 二 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17

㉒発 明 者 諫 山 克 彦 兵庫県神戸市北区筑紫が丘4-8-7

㉓出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

㉔代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名

審 査 官 杉 原 進

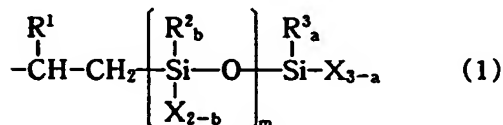
1

2

①特許請求の範囲

1 分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を主成分とする硬化性組成物。

2 前記イソブチレン系重合体中の反応性ケイ素基が一般式(1):



(式中、R¹は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基、R²およびR³はいずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基または(R')₂SiO-(R'は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、同じであつてもよく、異なつていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基であ

り、同じであつてもよく、異なつていてもよい、Xは水酸基または加水分解性基であり、2個以上結合するときは同じであつてもよく、異なつていてもよい、aは0、1、2または3、bは0、1または2、mは0または1~18の整数)で表わされる特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

3 一般式(1)中のXが水素原子、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基またはアルケニルオキシ基であり、Xが2個以上のとき、それらは同じであつてもよく、異なつていてもよい特許請求の範囲第2項記載の硬化性組成物。

4 一般式(1)中のXがアルコキシ基である特許請求の範囲第2項記載の硬化性組成物。

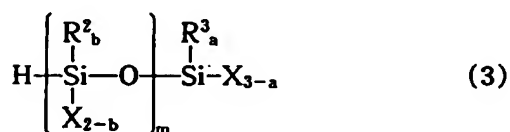
5 一般式(1)中のR¹がメチル基である特許請求の範囲第2項記載の硬化性組成物。

6 反応性ケイ素基が一般式(2):

3



で表わされる不飽和結合を少なくとも1個分子末端に有するイソブチレン系重合体と一般式(3):



で表わされる水素化シリコン化合物とのヒドロシリル化反応によつて形成された基である特許請求の範囲第1項または第2項記載の硬化性組成物。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を主成分とする硬化性組成物に関する。

〔従来の技術〕

反応性ケイ素基を有するゴム系重合体としては、分子末端に反応性ケイ素基を有するプロピレンオキシド系重合体が知られており、該重合体を主成分とする組成物は、常温でも湿分などによつて硬化し、ゴム弾性体になるという興味ある特性を有している。しかし該硬化性組成物は、耐候性、耐水性、耐熱性などの特性が充分でなく、用途が限定されるばあいがある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、前記のごとき分子末端に反応性ケイ素基を有するプロピレンオキシド系重合体を主成分とする硬化性組成物の耐候性、耐水性、耐熱性の不足などの欠点を改善するためになされたものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、プロピレンオキシド系重合体のかわりに極性元素を含まないイソブチレン系重合体を用いて分子末端に反応性ケイ素基を有する重合体をえ、硬化性組成物を製造すると、前記のごとき分子末端に反応性ケイ素基を有するプロピレンオキシド系重合体を主成分とする硬化性組成物の耐候性、耐水性、耐熱性の不足を改善できるばかりでなく、電気絶縁性、ガスバリアー性などの特性をも改善しうることが見出されたことに基づきなされたものであり、分子末端に少なくとも1個

4

の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を主成分とする硬化性組成物に関する。

〔実施例〕

本発明に使用する分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体の骨格をなすイソブチレン系重合体は、イソブチレンモノマーを主成分とするカチオン重合法により製造される。

重合に際しては、主成分として、すなわちイソブチレン系重合体中に50% (重量%、以下同様) 以上、好ましくは70%以上含まれるイソブチレンモノマー以外に、カチオン重合性の炭素数4~12のオレフィン、共役ジエン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などが共重合せしめられうる。このような重合体成分の具体例としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソブレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モトクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

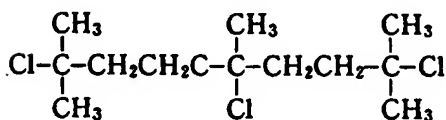
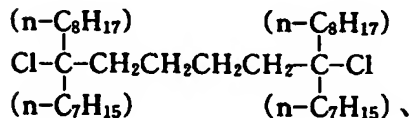
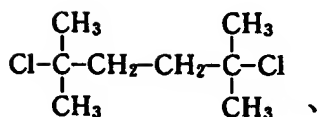
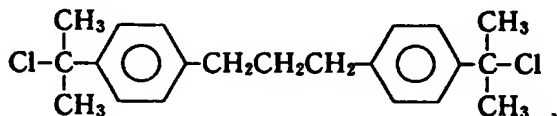
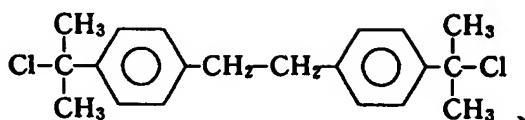
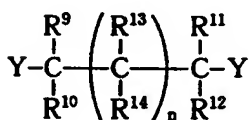
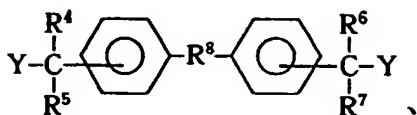
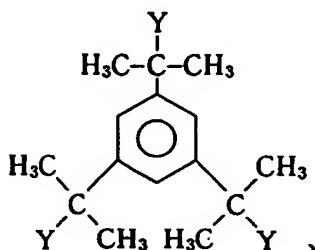
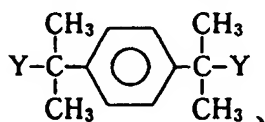
前記カチオン重合においては、 H_2SO_4 、 $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ などの酸、 SnCl_4 、 FeCl_3 などのフリーデルクラフツ触媒などを開始剤として用いてもよいが、分子末端に官能基を有する重合体を製造するという点から、米国特許第4276394号明細書

5

6

記載の下記イニフアー法により製造するのが好ましい。

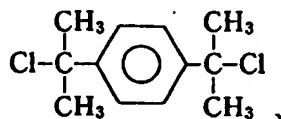
イニフアー法とは、



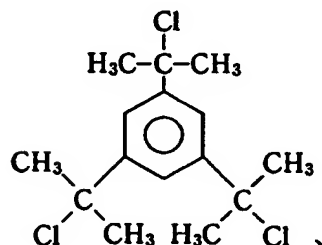
のような安定な炭素陽イオンを生成することので

* (上記式中、Yはハロゲン原子、R⁴~R⁷は水素原子、低級アルキル基またはフェニル基、R⁸は2価の炭化水素基、R⁹~R¹²は炭素数1~20の1価の炭化水素基、R¹³、R¹⁴は水素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基またはハロゲン原子を表わし、R¹³、R¹⁴の両方がハロゲン原子であることはなく、またR¹³とR¹⁴との組み合わせがハロゲン原子と水素原子であることもない、nは0または1~20の整数を表わす) のような構造をもつ

10 化合物、具体的には



15



20

*

きる有機ハロゲン化合物と、BCl₃、SnCl₄、TiCl₄、SbCl₅、FeCl₃、AlCl₃などのフリーデルクラフツ酸触媒との組み合わせを重合共開始剤とし

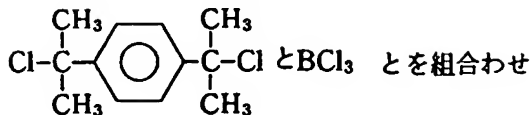
35 て用いるカチオン重合法のことである。

イニフアー法では+10~130℃の温度において、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどの飽和炭化水素系溶媒、塩化メチル、塩化メチレン、1, 1-ジクロロエタンなどのよう

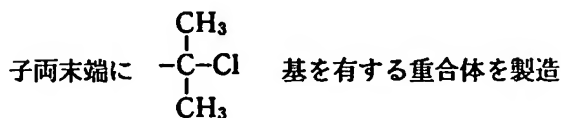
40 なハロゲン化炭化水素系溶媒あるいはそれらの混合物中で先に述べたカチオン重合性モノマーを重合することにより、該有機ハロゲン化合物中のハロゲン原子を分子末端に有する重合体を製造することができる。

7

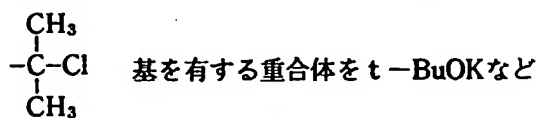
イニフアー法の一例をあげると、



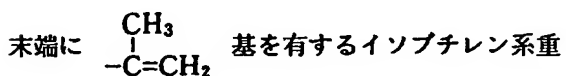
て重合共開始剤とし、塩化メチレン中、 -70°C でイソブチレンモノマーを重合することにより、分



することができる。さらに、この両末端に



のような強塩基と処理することにより、選択的に脱HCl反応を行なわせしめることができ、分子両



合体に変換することができる。この重合体は、後述するようにヒドロシリル化反応に好適に用いることができる。

本発明に使用される分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体中の反応性ケイ素基としては、たとえば加水分解性ケイ素基あるいはシラノール基をあげられる。

本明細書にいう加水分解性ケイ素基とは、シラノール縮合触媒の存在下または非存在下で水分により加水分解をうける加水分解性基がケイ素原子に結合している基を意味し、加水分解性基の具体例としては、たとえば水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、加水分解性がマイルドで取扱いやすいという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。該加水分解性基は1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、2個以上結合するばあいには、それらは同じであつてもよく異なつていてもよい。

前記加水分解性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であつてもよいが、シ

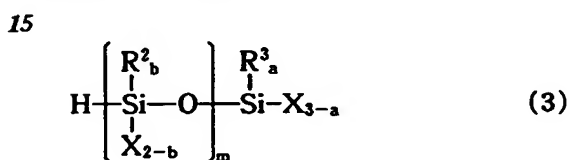
8

ロキサン結合などにより連結されたケイ素原子のばあいには、20個のものまでであるのが好ましい。

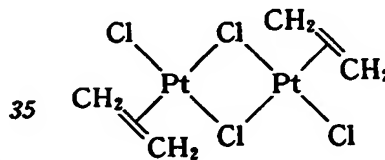
- 5 本発明に使用されるイソブチレン系重合体の分子中に反応性ケイ素基を導入する方法にはとくに制限はないが、一般式(2)：



- 10 (式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基)で表わされる不飽和結合の少なくとも1個を分子末端に有するイソブチレン系重合体と一般式(3)：



- 20 (式中、 R^2 および R^3 はいずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、同じであつてもよく、異なつていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基であり、同じであつてもよく、異なつていてもよい、 X は水酸基または加水分解性基であり、2個以上結合するときは同じであつてもよく、異なつていてもよい、 a は0、1、2または3、 b は0、1または2、 m は0または1～18の整数)で表わされる水素化シリコン化合物とを、たとえば $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、



- 35 Ptメタル、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 などのような化合物を触媒として、いわゆるヒドロシリル化反応により分子末端に導入する方法が有用である。

ヒドロシリル化反応は、一般に $0 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲で行なわれ、反応温度の調節、反応系の粘

度の調節など必要に応じて、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶剤を用いてもよい。

一般式(2)で表わされる不飽和結合を少なくとも1個分子中に有する重合体のうちでは、先に詳述したイニフアー法によりえられたイソブチレン系

重合体が、分子末端に $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ 基を有するの

で好ましい。分子末端に $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ 基を有する

イソブチレン系重合体は、その分子末端に

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ 基がなるべく多く導入されたもの

が、ヒドロシリル化反応時に反応性ケイ素基が分子末端により多く導入され、硬化に関与しない末端が少なくなるので好ましく、末端の70%以上に

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ 基が導入されたものがとくに好まし

い。 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 基の1分子当りの平均の個数

としては1.4~4.5個の範囲が好ましい。この数が1.4個より少ないと、不飽和2重結合のすべてに反応性ケイ素基を導入するのが困難であるので、分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を導入することができないばあいも生じ、反応性ケイ素基導入後の組成物の硬化が不充分となることもある。また、反応性ケイ素基を1分子中に5個以上導入された硬化物のばあいにはゴムの性質が不足するばあいがあるので、該反応性ケイ素基を導入する前の不飽和2重結合の数は1分子中に4.5個までが好ましい。

一般式(3)で示される水素化シリコン化合物の具体例としては、たとえばトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメチルシロキシジクロロシランなどのハロゲン化

などのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、トリメチルシロキメチルアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン、ビス（ジエチルケトキシメート）トリメチルシロキシシランなどのケトキシメートシラン類；ジメチルシラン、トリメチルシロキシメチルシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサンなどの分子中にSi-H結合を2個以上有するハイドロシラン類；メチルジ（イソプロペニルオキシ）シランなどのアルケニルオキシシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物のうちでは、ヒドロシリル化反応における活性の高いトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシランなどのクロロシラン類がとくに好ましい。ただし、クロロシラン類を用いたヒドロシリル化反応によりえられたクロロシリル基を有するイソブチレン系重合体は、縮合硬化するばあいに塩化水素ガスあるいは塩酸を生成するので実用上不都合の生じることがある。また生成した塩素イオンが、反応性ケイ素基の縮合反応の触媒となり、該基を有する重合体の貯蔵安定性に悪影響を与えうる。それゆえ、このクロロシリル基の塩素原子をアルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシ基などに変換して使用するのが好ましい。これらのうちではアルコキシ基が、加水分解性がマイルドで取扱いやすいという点から、とくに好ましい。

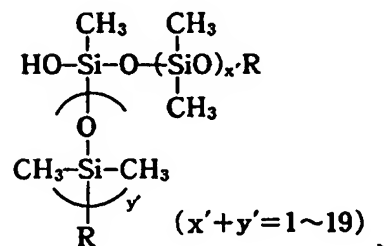
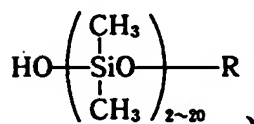
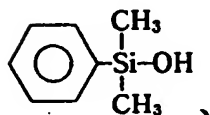
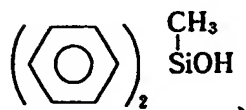
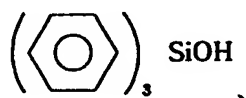
本発明に使用する分子内に少なくとも1個、好ましくは1.2~4個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体の分子量は500~30000程度であるのが好ましく、とくに1000~15000程度の液状物が取扱いやすいという点から好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。反応性ケイ素基は分子末端に存在することが必要である。分子末端に反応性ケイ素基が存在するばあいには、形成される硬化物に含まれるイソブチレン系重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物がえられやすくなる。

11

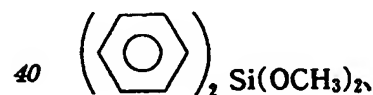
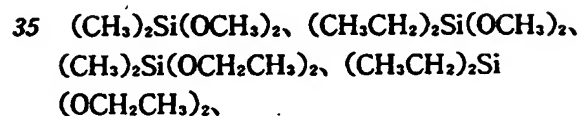
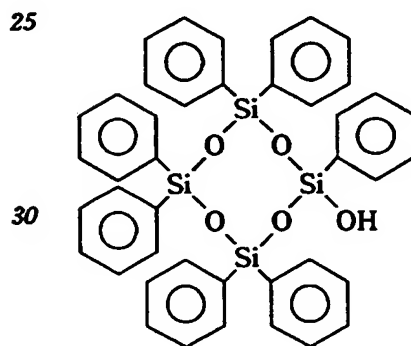
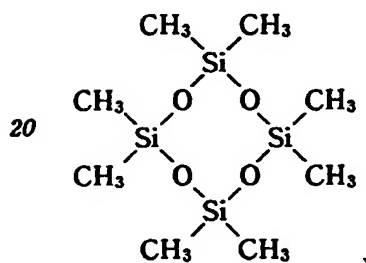
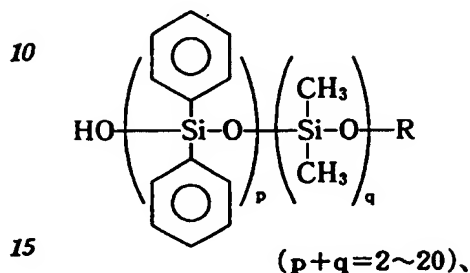
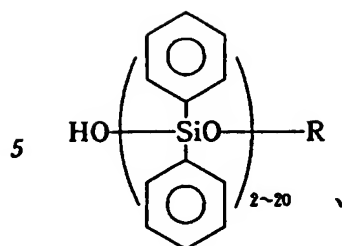
本発明に用いる反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体が芳香環でない不飽和結合を分子中に全く含有しないばあい、本発明の組成物はオキシプロピレン系重合体またはその他の不飽和結合をもった有機系重合体よりなる組成物にくらべて、著しく耐候性がよい。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので耐水性がよく、一旦表面が硬化してしまうと内部を未硬化のまま保つことができ、ひいては各種基材に対してすぐれた接着性能をもつ組成物を作製しうる。

本発明においては、硬化物の強度、伸びなどの物性を幅広くコントロールするために、各種シラン化合物を物性調整剤として使用してもよい。

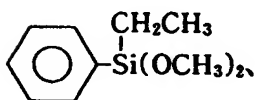
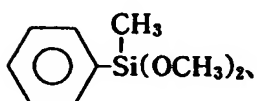
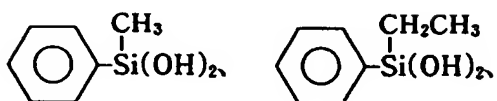
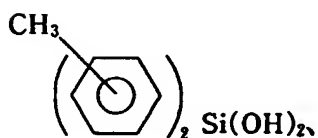
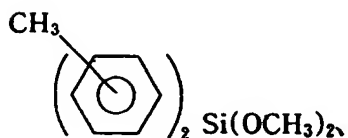
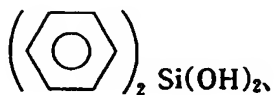
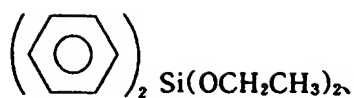
このような化合物の具体例としては、たとえば $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiOH}$ 、



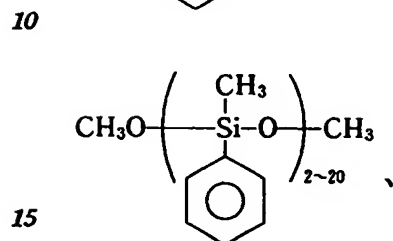
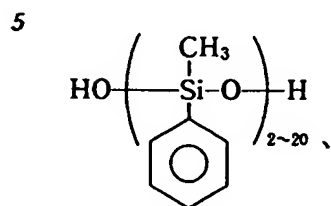
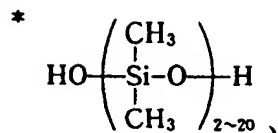
12



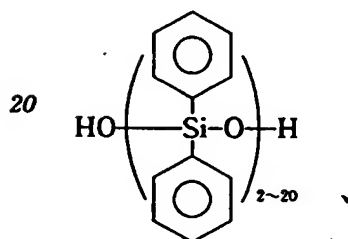
13



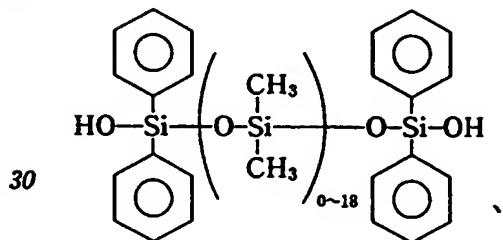
14



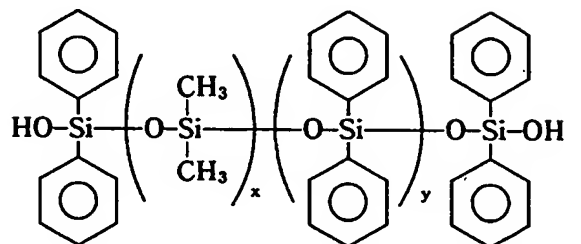
15



25

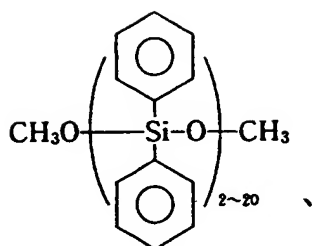


*

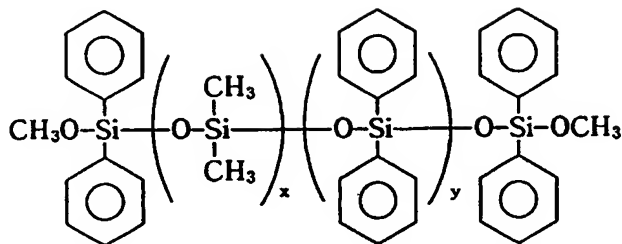
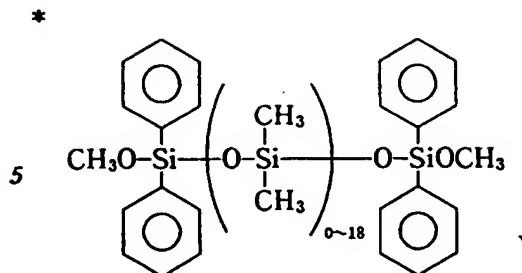


$$(x+y=0\sim 18),$$

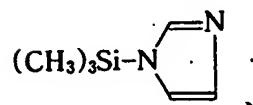
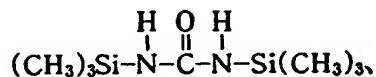
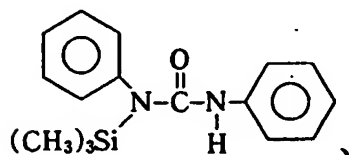
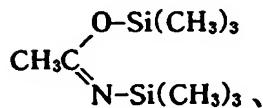
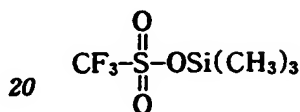
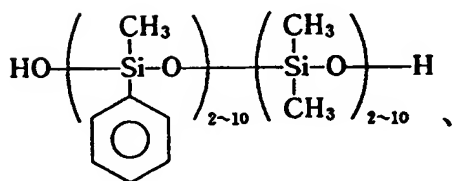
15



16



(x+y=0~18)、



などの加水分解性基や、シラノール基を1個以上含有するシリコン化合物があげられるが、これらに限定されるものではない。なお式中のRは水素原子または炭素数1~20の炭化水素基である。

これらのシリコン化合物の添加方法には、大きく分けて3つの方法がある。

一つは、該化合物を前記イソブチレン系重合体に単に添加する方法である。該化合物の性状などに応じて、要すれば加熱攪拌などをして均一に分散、溶解させればよい。このばあい、完全に均一透明な状態にする必要はなく、不透明な状態であっても、分散していれば充分目的は達せられる。また必要に応じて、分散性改良剤、たとえば界面活性剤などを併用してもよい。

二番目の方法は、最終的に製品を使用する際に該化合物を所定量添加混合する方法である。たとえば2成分型のシーリング材として使用するようばあい、基剤と硬化剤の他に第3成分として該化合物を混合して使用しう。

三番目の方法は、該化合物をあらかじめ該イソブチレン系重合体と反応させてしまうもので、必要に応じてスズ系、チタン酸エステル系、酸または塩基性溶媒を併用してもよい。水分によりシラ

ノール基を含有する化合物を生成する化合物のばあいには、必要量の水も添加し、減圧下、加熱脱揮することにより目的が達せられる。

この際使用しうる触媒の具体例としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミンプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビスシクロ（5, 4, 6）ウンデセン-7（DBU）などのアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸などの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とからえられる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、たとえばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのシラノール縮合触媒などがあげられる。これらの触媒は単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

本発明の硬化性組成物は、主成分である分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体のほかに、物性調整剤としての各種シラン化合物を必要に応じて使用しうるのはもちろん、さらに各種フィラー、可塑剤、主成分である反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体成分を硬化させるために通常使用されるシラノール縮合触媒、水、老化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、発泡剤、接着付与剤などが必要に応じて添加されうる。

本発明に用いるフィラーとしては、たとえば木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリ

カ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末などがあげられる。これらのフィラーは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

可塑剤としては、ポリブテン、水素添加ポリブテン、α-メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水素添加液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル、部分水素添加ターフェニルなどの炭化水素系化合物類；塩化パラフィン類；ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコールベンゾエートなどのポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。おれらの可塑剤はイソブチレン系重合体に反応性ケイ素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節などの目的で溶剤のかわりに用いてもよい。

本発明の硬化性組成物の主成分である反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体成分を硬化させるために、シラノール縮合触媒が必要に応じて用いうる。このような縮合触媒としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ズブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのクレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチ

19

ルアミン、モノエタノールアミン、トリエチレンテトラミン、グアニジン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 3-ジアザビスクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7(DBU)などのアミン化合物あるいはそれらのカルボン酸などの塩；および他の酸性触媒、塩基性触媒など公知のシラノール触媒があげられる。

本発明の硬化性組成物は接着性をさらに向上させる目的で種々の接着付与剤を併用してもよい。具体的にはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノシラン化合物、エポキシシラン化合物などのような各種シランカップリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどを1種または2種以上用いることにより、多種類の被着体に対する接着性を向上させることができる。

本発明の硬化性組成物は、接着剤や粘着剤、塗料、密封材組成物、防水材、吹付材、型取り用材料、注型ゴム材料などとして好適に使用される。

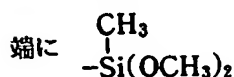
つぎに本発明の硬化性組成物を実施例にもとづき説明する。

製造例 1

両端末に約92%の割合で、イソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン重合体20gおよびトルエン1gを500mlの4つ口フラスコに秤取し、90℃で2時間減圧脱気した。つぎにチツ素雰囲気下にて室温で乾燥ヘプタン120ml、メチルジクロロシラン1.15gおよび塩化白金酸触媒溶液0.1ml ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1gを1, 2-ジメトキシエタン9g、エタノール1gに溶解させた溶液)を加えたのち、90℃で12時間反応させた。

反応溶液中の前記イソブチレン重合体の残存イソプロペニル基の量をIRスペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。

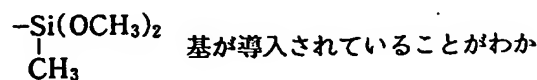
つぎにオルトギ酸メチル21.2g、メタノール6.4gを加え、70℃で3時間反応させた。この時点で反応系のpHは約7になり、中性となった。揮発成分を減圧留去したのち、残留成分にヘキサン50mlを加えてよくかきまぜ、不溶成分を濾過により取り除いた。濾液からヘキサンを留去し、両



20

基を有するイソブチレン重合体がえられた。

NMR法により分子末端の約80%に



つた。

製造例 2

アリルエーテル基を全末端の97%に導入した平均分子量8000のポリプロピレンオキシド800gを攪拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメトキシシラン19gを加えた。ついで塩化白金酸触媒溶液($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の8.9gをイソプロピルアルコール18mlおよびテトラヒドロフラン160mlに溶解させた溶液)0.34mlを加えたのち、80℃で6時間反応させた。

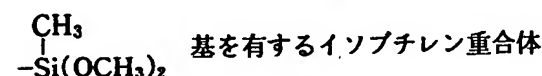
反応溶液中の残存水素化ケイ素基の量をIRスペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。またNMR法によりケイ素の定量をしたところ、分子末端の約85%が



ことがわかった。

実施例 1

製造例1でえられた分子末端に



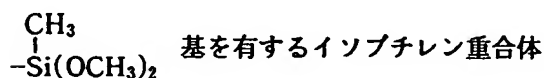
100部、水素添加ポリブテン(出光石油化学機製、商品名:ポリブテンOH、可塑剤として使用)50部、脂肪酸処理膠質炭酸カルシウム(白石工業機製、商品名:CCR、充填剤として併用)100部、ジフェニルシランジオール(物性調整剤として使用)2.2部、水0.5部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(大内新興化学機製、商品名:ノクラックNS-6)1部をはかり取つてよく混合し、さらに3本ペイントロールを3回通して十分に混練したのち、別に調製しておいたオクチル酸スズ3部、ラウリルアミン0.75部からなるシラノール縮合触媒を添加し、十分に混練した。該組成物を厚さ約3mmの型枠にできるだけ内部に泡が入らないように流し込み、室温で4日間、さらに50℃で4日間養生して硬化物をえた。該硬化物のシートからJIS K 6301に準拠した3号ダンベルを打抜

21

き、引張速度500mm/分の引張試験に供した。破断時強度は7.4kg/cm²、破断時伸びは400%であつた。

実施例 2

製造例1でえられた分子末端に



100部、水0.5部、トルエン50部をよくかきまぜて均一なトルエン溶液にした。この溶液を厚さ約3mmの型枠に流し込み、室温で1日、さらに50℃で4日間養生したのち、トルエンを完全に揮発させるために50℃で2～3mmHgの減圧下で2時間脱揮した。

えられた硬化物シートをサンシャイン・カーボンアークウェザーメーター（120分サイクル、スプレー18分）に300時間暴露し、耐候性を測定したところ、シート表面は全く劣化を受けておらず、シート自身にも樹脂化、軟化などが全くおこっていなかった。

比較例 1

実施例2で用いた製造例1で得られた重合体のかわりに製造例2でえられた重合体を用いた以外は、実施例2と全く同様にして耐候性を測定したところ、硬化物シートは60時間暴露した時点です

実施例 3

実施例2で作成した硬化物シートを用いて耐熱性を測定した。該硬化物シートを150℃の熱風乾

22

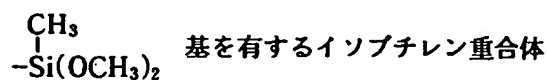
燥機中におき、性状の経時変化を観測した。30分では全く変化がなく、さらに5時間経過しても若干着色はあつたが、表面タツクは全く増えておらず、樹脂化、軟化の現象も全くみられなかった。

5 比較例 2

比較例1で作製した硬化物シートを用いて実施例3と全く同様にして耐熱性を測定したところ、30分で軟化、熔融が起こり、さらに5時間経過した時点では分解がさらに進み、揮発してしまつた。

10 実施例 4

製造例1でえられた分子末端に



100部、水素添加ポリブテン（出光石油化学^{（株）}製、商品名ポリブテンOH）50部、ビンダードフェノール系酸化防止剤（大内新興化学^{（株）}製、商品名ノクラックNS-6）1部、ジブチルスズジラウレート2部をはかりとつてよく混合したのち、厚さ約3mmの型枠に流し込み、室温で4日間、さらに70℃で10日間養生した硬化物をえた。

該硬化物を切り取つてみると表面層約1mmは硬化していたが、内部は硬化していないマスチック型の硬化物であつた。

25 [発明の効果]

本発明の硬化性組成物を用いると、耐候性、耐水性、耐熱性、電気絶縁性、ガスバリアー性などにすぐれた硬化物がえられる。